第27卷 第3期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.3
2015年5月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY May 2015

新型固体复合缓蚀剂对20碳钢在酸洗液中的缓蚀性能研究

王永垒[1] 李海云[1] 方红霞[1] 徐先刚[2] 陆露露[1]

1. 黄山学院化学化工学院 黄山 245041;
2. 常州联江环保科技有限公司 常州 213164

摘要: 以固体间苯二胺、硫氰酸钾及乌洛托品为原料研制了一种新型固体复合型缓蚀剂,并利用静态失重法、Tafel极化曲线、电化学阻抗研究了其在10%HCl溶液、10%H_2SO_4溶液、10%HNO_3溶液中对20碳钢的缓蚀行为。结果表明,在上述3种酸溶液中,添加0.5%的新型固体复合型缓蚀剂即可使20碳钢的缓蚀率全部达到80%以上,其中在10%HNO_3溶液中,20碳钢的缓蚀率可以达到99.1%。Tafel极化曲线及电化学阻抗也表明该缓蚀剂的加入显著地抑制了20碳钢在酸溶液中的腐蚀速率,说明该缓蚀剂能够在20碳钢的表面形成缓蚀性能优良的保护膜。

关键词: 固体复合型 20碳钢 缓蚀剂 Tafel曲线

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)03-0243-06

Corrosion Inhibition Performance of a New Solid Compound Inhibitor for 20 Carbon Steel in Pickling Solutions

WANG Yonglei[1], LI Haiyun[1], FANG Hongxia[1], XU Xiangang[2], LU Lulu[1]

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huangshan University, Huangshan 245041, China;

2. Changzhou Lianjiang Environmental Technology Co., Ltd., Changzhou 213164, China

Abstract: A new solid compound inhibitor was prepared using solid 1,3-benzendiamine, potassium thiocyanate and methenamine as main raw materials. The corrosion inhibition behavior of the inhibitor for 20 carbon steel in pickling solutions (10% hydrochloric acid, 10% sulfuric acid and 10% nitric acid) were studied by static mass loss method, Tafel polarization curves and EIS test. The results show that with a dose 0.5% of the inhibitor the corrosion inhibition efficiencies for 20 carbon steel are all higher than 80% in the above-mentioned three acid solutions, among them the highest is 99.1% for the steel in 10% nitric acid. Results of Tafel polarization curves and EIS measurement show that the addition of the inhibitor can significantly reduce the corrosion rate of 20 carbon steel, which demonstrated the new inhibitor could form a film with excellent corrosion protectiveness on the surface of 20 carbon steel.

Key words: solid compound, 20 carbon steel, corrosion inhibitor, Tafel curve

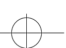
定稿日期: 2014-07-22

基金项目: 黄山学院引进人才启动项目 (2015xkjq002),国家级大学生创新训练项目 (201410375004) 和黄山学院校级项目 (2014xkjq012) 资助

作者简介: 王永垒,男,1983年生,博士,讲师

通信作者: 王永垒,E-mail: wylei@hsu.edu.cn,研究方向为精细化工助剂的开发

DOI: 10.11903/1002.6495.2014.197



1 前言

在工业清洗的过程中，金属的快速腐蚀[1-3]给人们的生产带来了巨大的经济损失和间接事故，抑制或防止金属的腐蚀已成为人们关注的热点和研究的重点[4-8]。而化工部化工机械研究院在80年代研发的复合型Lan-5酸洗缓蚀剂，由于性能优良，目前仍广泛的应用于多个领域的设备清洗[9,10]。Lan-5酸洗缓蚀剂是由3种化学物质按一定比例复配而成的，工业上常用的质量比例是硫氰酸钾∶苯胺∶乌洛托品为1∶2∶3，其中硫氰酸钾、乌洛托品是固体，按照1∶3的比例配制成A剂，液态苯胺作为B剂，使用时要按规定比例加入到一定体积的酸液腐蚀介质中。目前市场上的lan-5缓蚀剂产品仍采用传统的配方，即固液双剂，给运输带了一定的麻烦，且在使用时需要A剂与B剂分别换算搭配使用，费工费力，工业应用极为不便[11]。本文针对传统lan-5酸洗缓蚀剂的不足，在固定其固体组分硫氰酸钾和乌洛托品的基础上，通过搭配固体组分间苯二胺替代液体苯胺来制备一种新型固体复合酸洗缓蚀剂，并研究了新型固体复合缓蚀剂对最常见的金属材质20碳钢在常见酸洗液 (10%HCl、10%H_2SO_4及10%HNO_3溶液) 中的缓蚀性能及电化学行为。

2 实验方法

基材为市售20碳钢腐蚀挂片，分别经360，600，800，1000号砂纸逐级打磨后，再依次用蒸馏水、丙酮、无水乙醇常温清洗并干燥后备用。

将硫氰酸钾和乌洛托品按照质量比1∶3的比称量若干克，放入研钵中研细成粉末，作为固定组分A装入封口袋中，贴上标签，备用；把间苯二胺用同样方法研细，作为变动组分来验证其对碳钢材质的缓蚀性能。

恒温40 ℃的条件下，将20碳钢腐蚀挂片放入含不同浓度新型固体复合缓蚀剂的酸洗液 (10% HCl、10%H_2SO_4及10%HNO_3) 中浸泡，每个实验均3个平行样；浸泡一定时间 (10%HCl溶液，浸泡时间4 h; 10%H_2SO_4溶液，浸泡时间2 h; 10%HNO_3溶液，浸泡时间30 min) 后，取出试样，依次用蒸馏水、酒精和丙酮清洗，冷干后称重。按公式 $v=\frac{\Delta w}{S\cdot t}$ 计算20碳钢挂片的腐蚀速率，式中：v为腐蚀速率，g·m^{-2}·h^{-1}; Δw为腐蚀失重实验前后试样的质量差，g; S为试样的表观面积，m^2; t为浸泡实验时间，h。

新型固体复合缓蚀剂对20碳钢在不同介质中的缓蚀率计算如下：

$$EI\% = \frac{v_0 - v_1}{v_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中，v_1，v_0分别为碳钢腐蚀挂片在添加缓蚀剂及空白溶液下的腐蚀速率，g·m^{-2}·h^{-1}。

采用CHI660E电化学工作站进行极化曲线及电化学阻抗测量，工作电极为碳钢 (测试面积为1 cm^2)，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂电极。其扫描速度为0.01 mV/s，电位扫描范围为−1.2~+1.2 mV。电化学阻抗谱测试频率为10^5~10^{-2} Hz。采用S-3400型扫描电镜 (SEM) 观察20碳钢经酸洗后的微观形貌，场加速电压为20 kV。

3 结果与讨论

3.1 10%HCl溶液中新型固体复合缓蚀剂对20碳钢的缓蚀性能

从表1可以看出，与空白溶液相比，仅仅加入0.3%的固定组分A (硫氰酸钾：乌洛托品=1∶3) 后，20碳钢腐蚀挂片在10%HCl溶液中的腐蚀速率下降明显，缓蚀率可以达到65.5%。此时，在保持固定组分A添加量不变的情况下，逐渐增加变动组分间苯二胺的加入量，20碳钢腐蚀挂片在10%HCl溶液中的腐蚀速率逐渐下降，缓蚀率逐渐上升，当其加入量为0.2%时，20碳钢腐蚀挂片在10%HCl溶液中的腐蚀速率近似最小，复合缓蚀剂的缓蚀率达到了80.5%，再继续增加间苯二胺时，缓蚀率变化不大。这表明当新型固体复合缓蚀剂的总加入量达到0.5%时，就能在碳钢挂片表面形成较为完整的保护膜，缓蚀作用明显。

3.2 10%H_2SO_4溶液中新型固体复合缓蚀剂对20碳钢的缓蚀性能

从表2可以看出，若仅仅加入0.3%的固定组分A (硫氰酸钾∶乌洛托品=1∶3)，20碳钢腐蚀挂片在10%H_2SO_4溶液中的腐蚀速率仍较大，固定组分对碳钢在10%H_2SO_4溶液中的缓蚀性能不明显，缓蚀率只能达到39.8%。此时，在保持固定组分A添加量为

表1 新型固体复合缓蚀剂在10%HCl溶液中对20碳钢的缓蚀性能

Table 1 Corrosion inhibition performance of the new solid compound inhibitor on the 20 carbon steel in 10%HCl solution

A / %	M-phenylenediamine / %	v / g·(m^2·h)$^{-1}$	EI / %
0	0	32.8	---
0.3	0	11.3	65.5
0.3	0.10	8.1	75.3
0.3	0.15	7.0	78.7
0.3	0.20	6.4	80.5
0.3	0.25	6.1	81.4

0.3%的情况下，逐渐增加间苯二胺的加入量，碳钢腐蚀挂片在10%H_2SO_4溶液中的腐蚀速率下降明显，当间苯二胺的加入量为0.15%时，碳钢腐蚀挂片在10%H_2SO_4溶液中的腐蚀速率近似最小，复合缓蚀剂的缓蚀率达到了92.3%，这也说明间苯二胺与固定组分A (硫氰酸钾、乌洛托品) 有着较明显的协同缓蚀效应。在10%H_2SO_4溶液中，当新型固体复合缓蚀剂的总加入量达到0.45%时，就能够获得令人满意的缓蚀效果，因而针对20碳钢材质来说，新型固体复合缓蚀剂作为H_2SO_4溶液的酸洗缓蚀剂是可行的。

3.3 10%HNO_3溶液中新型固体复合缓蚀剂对20碳钢的缓蚀性能

从表3可以看出，碳钢在10%HNO_3空白溶液中的腐蚀速率非常快，加入0.3%的固定组分A (硫氰酸钾：乌洛托品=1∶3) 后，20碳钢腐蚀挂片在10% HNO_3溶液中的腐蚀速率明显降低，但腐蚀速率仍为132.8 g·$(m^2·h)^{-1}$，对20碳钢材质的腐蚀仍较为严重。此时，在保持固定组分A添加量为0.3%的情况下，当间苯二胺的加入量为0.1%时，碳钢腐蚀挂片在10%HNO_3溶液中的腐蚀速率急剧下降，新型固体复合缓蚀剂的缓蚀率达到了98.1%，这说明间苯二胺与固定组分A (硫氰酸钾、乌洛托品) 搭配，对于20碳钢材质在10%HNO_3溶液中有着优良的缓蚀性能，其作为HNO_3溶液的酸洗缓蚀剂是可行的。

表2 新型固体复合缓蚀剂在10%H_2SO_4溶液中对20碳钢的缓蚀性能

Table 2 Corrosion inhibition performance of the new solid compound inhibitor on the 20 carbon steel in 10%H_2SO_4 solution

A / %	M-phenylenediamine / %	v / g·$(m^2·h)^{-1}$	EI / %
0	0	55.7	---
0.3	0	33.5	39.8
0.3	0.10	20.8	62.6
0.3	0.15	4.3	92.3
0.3	0.20	3.7	93.4
0.3	0.25	2.8	94.9

表3 新型固体复合缓蚀剂在10%HNO_3溶液中对20碳钢的缓蚀性能

Table 3 Corrosion inhibition performance of the new solid compound inhibitor on the 20 carbon steel in 10%HNO_3 solution

A / %	M-phenylenediamine / %	v / g·$(m^2·h)^{-1}$	EI / %
0	0	599.4	---
0.3	0	132.8	77.8
0.3	0.10	11.2	98.1
0.3	0.15	5.6	99.1
0.3	0.20	4.5	99.2
0.3	0.25	3.8	99.4

经过3种酸洗液对20碳钢腐蚀挂片的腐蚀失重实验结果进行分析，初步确定了新型固体复合缓蚀剂适宜的添加量为0.45%，在此添加量的基础上，适宜的配方组合为硫氰酸钾∶间苯二胺∶乌洛托品=1∶2∶3 (质量比)，并以此添加量及配比与市售的Lan-5缓蚀剂进行缓蚀性能对比，结果见表4。

从图4可以看出，在相同的酸液介质和相同的添加量条件下，新型复合缓蚀剂的缓蚀率与市售Lan-5缓蚀剂的缓蚀性能基本相当，这说明使用固体间苯二胺代替液体苯胺来制备新型固体复合缓蚀剂是可行的。

3.4 Tafel曲线分析

3.4.1 20碳钢在10%HCl溶液中的Tafel曲线

从图1可以看出，在10%HCl空白溶液中，20碳钢的自腐蚀电流密度 I_{corr}=0.063 mA/cm^2；在添加0.25%的新型固体复合缓蚀剂后，碳钢材质的自腐蚀电流密度明显变小，I_{corr}=0.025 mA/cm^2；继续增大复合缓蚀剂的量至0.5%，此时碳钢的自腐蚀电流密度降到 I_{corr}=0.011 mA/cm^2。这说明碳钢材质在新型固体复合缓蚀剂的作用下，其腐蚀速度明显下降，碳钢在10%HCl溶液中的腐蚀较大程度被抑制。

3.4.2 20碳钢在10%H_2SO_4溶液中的Tafel曲线

从上图可以看出，在10%H_2SO_4空白溶液中，20碳钢的I_{corr}=0.032 mA/cm^2，加入0.25%复合缓蚀剂后，20碳钢在10%H_2SO_4溶液中的I_{corr}从0.032 mA/cm^2下降到了0.015 mA/cm^2，继续增大复合缓蚀剂的添加量，20碳钢在10%H_2SO_4溶液中的I_{corr}继续下降，减小到0.0089 mA/cm^2，这说明由于新型固体复合缓蚀剂的缓蚀作用，可在碳钢材质表面形成致密的吸附层，较大程度地抑制了H_2SO_4溶液对20碳钢的腐蚀。

3.4.3 20碳钢在10%HNO_3溶液中的Tafel曲线

HNO_3作为一种氧化性酸，对于一些缓蚀剂成分

表4 新型固体复合缓蚀剂与Lan-5缓蚀剂性能对比

Table 4 Corrosion inhibition performance comparison of the new solid compound inhibitor and the Lan-5 inhibitor

Corrosive media	EI% of Lan-5	EI% of new inhibitor
10%HCl	80.2%	78.7%
10%H_2SO_4	91.4%	92.3%
10%HNO_3	98.9%	99.1%

会产生氧化作用而使之分解，甚至失去缓蚀作用[12,13]。从图3可以看出，与10%HNO_3空白溶液相比，加入0.25%的新型固体复合缓蚀剂后，20碳钢的自腐蚀电流密度由0.048 mA/cm^{2}减少到0.019 mA/cm^2，腐蚀电流密度明显减小。继续增加新型固体复合缓蚀剂的量至0.5%，20碳钢在10%HNO_3溶液中的自腐蚀电流密度I_{corr}下降到0.015 A/cm^2，表明新型固体复合缓蚀剂对于抑制碳钢材质在HNO_3溶液中的腐蚀是可行的。

3.5 电化学阻抗谱

20碳钢挂片在酸液空白和添加新型固体复合缓蚀剂后酸液中的电化学阻抗谱见图4，其等效电路可用图5来表示，将电化学阻抗数据按照图5所示的等效电路进行拟合，得到的拟合参数见表5。

从图4可以看出：与空白酸溶液相比，添加0.5%新型固体复合缓蚀剂后，20碳钢在10%HCl、10%H_2SO_4及5%HNO_3溶液中的容抗弧曲率半径均明显增大，腐蚀速率减小，其中在10%H_2SO_4溶液中碳钢的容抗弧曲率半径最大，10%HNO_3溶液中次之，10%HCl中20碳钢的容抗弧曲率半径最小，这说明添加0.5%新型固体复合缓蚀剂后，碳钢材质在10%酸液中的腐蚀速率为：10%H_2SO_4＜10%HNO_3＜10% HCl，其结果与静态失重法测试的结果相符。这表明随着新型固体复合缓蚀剂的加入，可使碳钢材质的耐腐蚀能力增强，新型固体复合缓蚀剂可以在碳钢材质的表面形成致密的保护膜从而达到减缓酸洗液对碳钢表面的腐蚀。

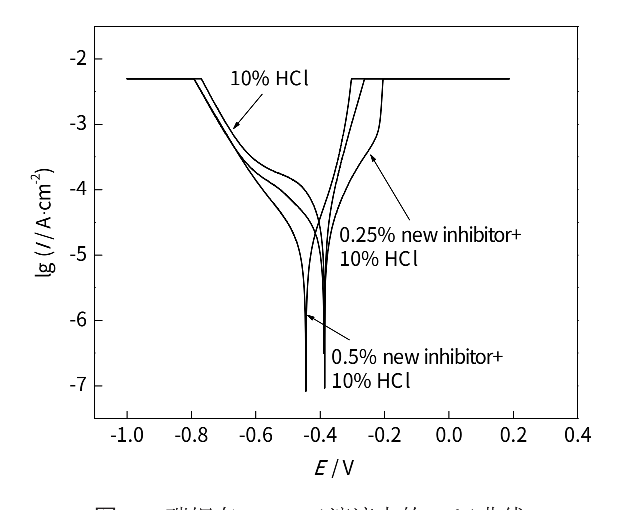


图1 20碳钢在10%HCl溶液中的Tafel曲线

Fig.1 Tafel curves of the 20 carbon steel in 10%HCl solution

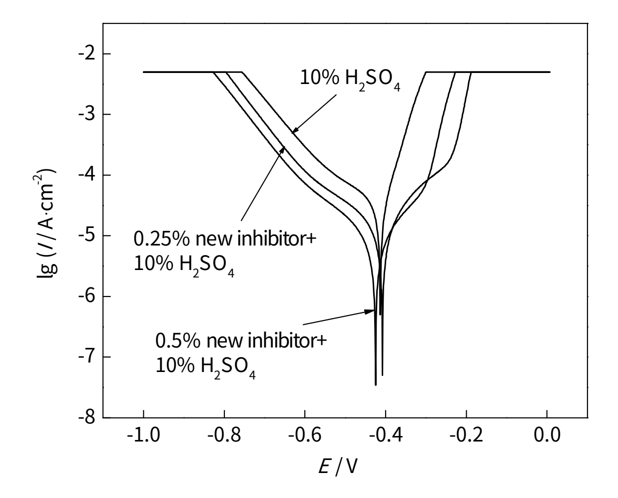


图2 20碳钢在10%H_2SO_4溶液中的Tafel曲线

Fig.2 Tafel curves of the 20 carbon steel in 10%H_2SO_4 solution

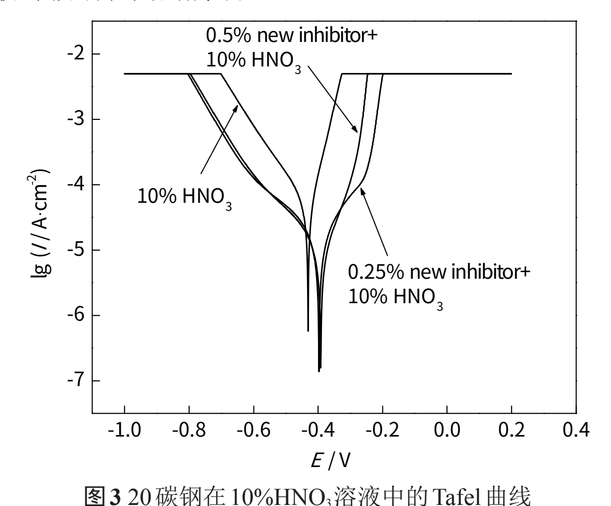


图3 20碳钢在10%HNO_3溶液中的Tafel曲线

Fig.3 Tafel curves of the 20 carbon steel in 10%HNO_3 solution

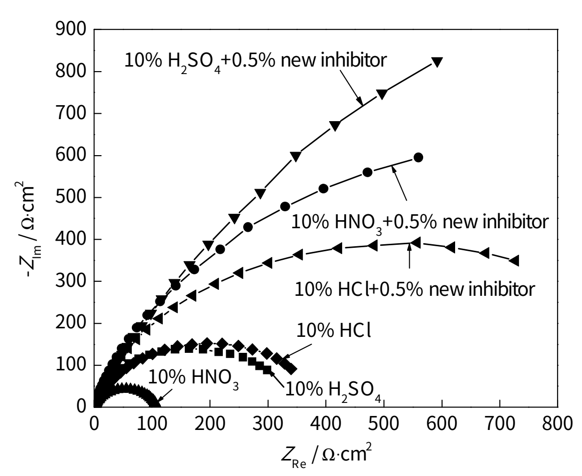


图4 20碳钢在10%HCl、10%H_2SO_4和10%HNO_3溶液中的电化学阻抗谱

Fig.4 EIS of the 20 carbon steel in 10%HCl, 10%H_2SO_4 and 10%HNO_3 solution

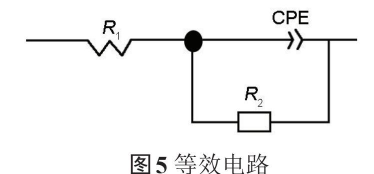
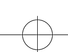


图5 等效电路

Fig.5 Equivalent circuit



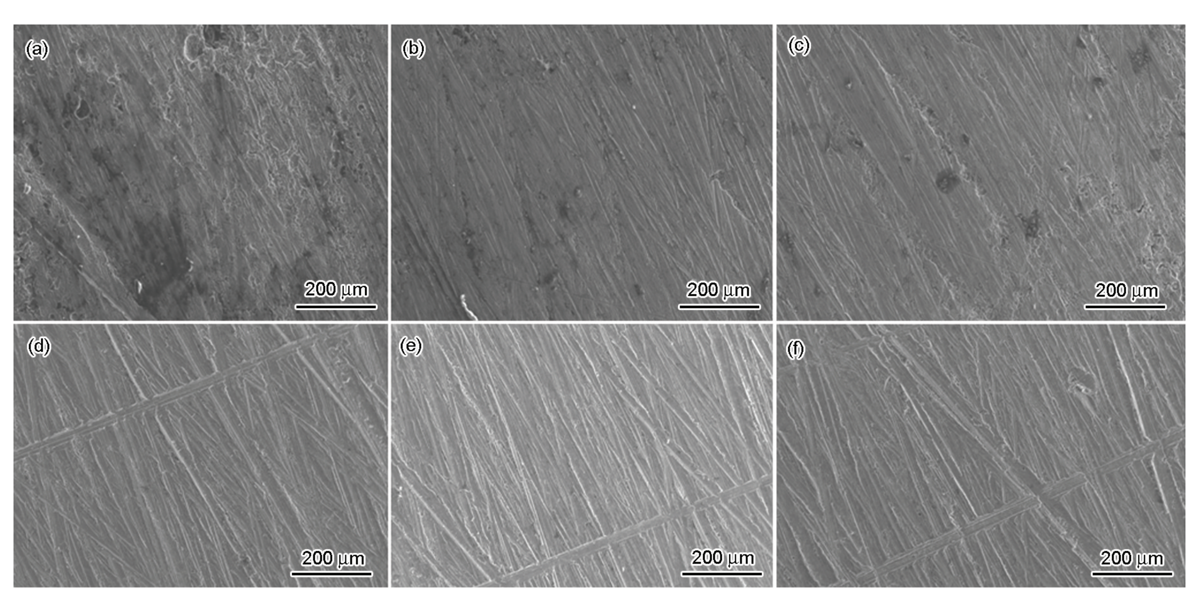


图6 添加新型固体复合缓蚀剂前后20碳钢试样的SEM像

Fig.6 SEM micrographs of 20 carbon steel before and after adding a new solid compound inhibitor: (a) 10%HNO_3 (2 h), (b) 10%H_2SO_4 (48 h), (c) 10%HCl (48 h), (d) 10%HNO_3 + 0.5% new inhibitor (2 h), (e) 10%H_2SO_4+0.5% new inhibitor (48 h), (f) 10% HCl+0.5% new inhibitor (48 h)

在上述等效电路中，R_1为电解质溶液电阻，R_2为金属电极极化电阻，CPE为常相位角元件。由拟合数据可知：添加新型固体复合缓蚀剂可以明显抑制20碳钢在3种溶液中的腐蚀。在不添加新型固体复合缓蚀剂的10%HNO_3空白溶液中，20碳钢的金属电极极化电阻R_2为52.6 Ω·cm^2，同样的，在不添加新型固体复合缓蚀剂的10%H_2SO_4空白溶液及10% HCl空白溶液中，20碳钢的金属电极极化电阻R_2分别为160.1和192.5 Ω·cm^2，它们的电阻值相对都比较小，这说明20碳钢在10%常见酸的空白溶液中无法形成致密的表面膜，电荷迁移所受到的阻力很小，20碳钢材质的腐蚀速率比较大。在上述3种酸溶液中分别加入0.5%新型固体复合缓蚀剂后，20碳钢材质的金属电极极化电阻R_2均明显增大，分别达到680.6、1109 和460.2 Ω·cm^2，这说明新型固体复合缓蚀剂可以较好的在20碳钢材质表面形成致密保护膜而达到隔离腐蚀性离子的目的。

3.6 扫描电镜分析

图6分别为20碳钢在3种溶液中浸泡一段时间后表面膜层放大130倍的SEM像。经空白酸液腐蚀后的试样分别见图6a~c，从中可以看出它们的表面都变得较为粗糙，腐蚀实验前砂纸打磨的纹路已模糊不清，这说明20碳钢在空白酸液中的腐蚀极为严重。而添加0.5%新型固体复合缓蚀剂后的20碳钢材质表面形貌见图6d~f，可以看出20碳钢试样的表面基本平整，腐蚀实验前砂纸打磨的纹路仍清晰可见，这说明新型固体复合缓蚀剂可以有效的抑制20碳钢在10%HNO_3、10%H_2SO_4和10%HCl中的腐蚀。

4 结论

(1) 静态失重结果表明，分别向10%HCl溶液、10%H_2SO_4溶液、10%HNO_3溶液中加入0.3%硫氰酸钾和乌洛托品复合物 (质量比1∶3) 及0.15%间苯二胺，20碳钢挂片的缓蚀率分别达到78.7%、92.3%及99.1%，这说明间苯二胺与硫氰酸钾及乌洛托品复合物搭配对20碳钢有较好的缓蚀性能，适宜的新型固体复合缓蚀剂配方 (质量比) 为：硫氰酸钾：间苯二胺：乌洛托品=1∶2∶3。

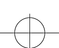
(2) 电化学实验表明，新型固体复合缓蚀剂的加入可以有效地减缓20碳钢被腐蚀的速率。其中，Tafel极化曲线表明加入新型固体复合缓蚀剂后，20碳钢挂片在10%HCl、10%H_2SO_4和10%HNO_3溶液中的腐蚀电流均明显降低；同时，电化学阻抗结果也表明在新型固体复合缓蚀剂的缓蚀作用下，20碳钢电极的极化电阻增加明显，这说明新型固体复合缓蚀剂能够在20碳钢表面形成缓蚀性能优良的保护膜，因而，其作为20碳钢材质的酸洗缓蚀剂是可行的。

参考文献

[1] Migahed M A, Nassar I F. Corrosion inhibition of Tubing steel during acidization of oil and gas wells [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53: 2877

[2] 郭学辉, 王康, 胡百顺等. 氨基酸类缓蚀剂缓蚀机理研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(1): 63

[3] Panossian Z, Almeida N L D, Sousa R M F D, et al. Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review [J]. Corros. Sci., 2012, 58: 1



[4] 李乃胜, 马清林. 葡萄糖酸钠与锌盐对Z30铸铁的缓蚀协同研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(6): 507

[5] 曹琨, 李伟华, 于良民等. 吡唑啉酮类缓蚀剂在1 mol/L盐酸中吸附缓蚀机理的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(4): 278

[6] 徐斌, 刘瑛, 尹晓爽等. 盐酸介质中异烟醛缩氨基硫脲对Q235钢缓蚀性能的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(4): 303

[7] 罗亮. 2-氨基吡啶缩水杨醛席夫碱对Q235钢在盐酸介质中的缓蚀性能 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(3): 221

[8] 徐吉展, 李孟, 薛晗等. 多酰胺Gemini型缓蚀剂缓蚀性能研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(2): 143

[9] 胡宝金. 兰-5缓蚀剂在设备酸洗除垢中的应用 [J]. 煤矿机械, 1992, (5): 50

[10] 邢娜, 焦庆祝, 张安峰等. 几种盐酸酸洗缓蚀剂对铝的缓蚀性能研究 [J]. 高师理科学刊, 2005, 25(1): 28

[11] 赵丽萍, 郑建国. 新型多用固体酸洗缓蚀剂 [J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(10): 536

[12] 黄魁元. 铝及铝合金在硝酸溶液中的腐蚀及缓蚀剂 [J]. 化学清洗, 1999, 15(2): 32

[13] 汤兵, 陈欣义. 酸洗过程中的缓蚀剂 [J]. 清洗世界, 2006, 22(2): 22

